

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-019906

(43)Date of publication of application : 29.01.1991

(51)Int.Cl.

D01D 4/04

B08B 3/12

C23G 1/02

C23G 5/00

(21)Application number : 01-064540

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 15.03.1989

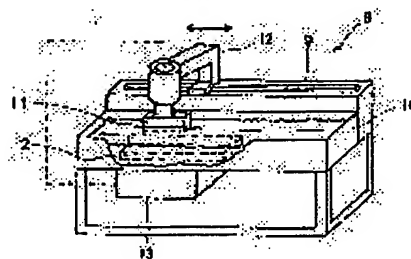
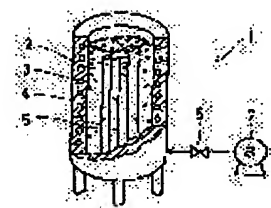
(72)Inventor : SANO TAKAO  
NISHITANI TOSHIO  
NISHIURA EIICHI

## (54) CLEANING OF MELT-SPINNING SPINNERET

## (57)Abstract:

PURPOSE: To clean the subject spinneret in high workability to an extent to completely clean the inside of nozzles by heating and carbonizing a melt-spinning spinneret having attached polymer and cleaning the spinneret in an acid bath such as phosphoric acid bath at a specific temperature under the application of ultrasonic vibration having specific frequency and power.

CONSTITUTION: A melt-spinning spinneret 2 having attached polymer is put into a vessel 4 wound with an electric heater 3 and containing aluminum powder 5. The vessel 4 constitutes a fluidized bed cleaning apparatus 1 used as a heating and carbonizing means. The aluminum powder 5 is heated with the heater 3 and, at the same time, fluidized with air introduced from the bottom of the vessel with a blower 7 to effect the hot carbonization treatment of the spinneret 2. The treated spinneret is put into an acid bath 10 of an ultrasonic cleaning apparatus 8 provided with a bath 10 of an acid such as phosphoric acid, oxalic acid or malic acid. The temperature of the acid bath is controlled to 80° C and an ultrasonic wave having a frequency of  $10 \times 10^3$  to  $60 \times 10^3$  Hz and an output of 1-100W/cm<sup>2</sup> is generated by an oscillator 13. The melt-spinning spinneret can be cleaned under ultrasonic treatment by this process.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-19906

⑪ Int. Cl.<sup>5</sup>

D 01 D 4/04  
B 08 B 3/12  
C 23 G 1/02  
5/00

識別記号

庁内整理番号

Z 8521-4L  
E 7817-3B  
8722-4K  
8722-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)1月29日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 溶融紡糸口金の洗浄方法

⑮ 特 願 平1-64540

⑯ 出 願 平1(1989)3月15日

⑰ 発 明 者 佐 野 高 男 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
⑰ 発 明 者 西 谷 敏 雄 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
⑰ 発 明 者 西 浦 栄 一 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内  
⑰ 出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

溶融紡糸口金の洗浄方法

## 2. 特許請求の範囲

ポリマが付着した溶融紡糸口金を、加熱炭化手段で加熱炭化処理した後、リン酸、シュウ酸、リンゴ酸の中から選ばれたいずれか一つの酸浴中で、該酸浴温度を80℃以下とし、振動数が $10 \times 10^3 \sim 60 \times 10^3$  Hz、出力が1~100 W/cm<sup>2</sup>の超音波処理を施しつつ洗浄することを特徴とする溶融紡糸口金の洗浄方法。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、溶融紡糸口金の洗浄方法の改良に関し、詳しくは、金属塩を含有する熱可塑性重合体を溶融紡糸した後に溶融紡糸口金を洗浄して再生する溶融紡糸口金の洗浄方法の改良に関する。

〔従来の技術〕

一般に、熱可塑性重合体を溶融紡糸するのに用いられる口金は、溶融紡糸を続けると口金内部に

ポリマ、金属酸化物等の固着物が付着するため、口金を再使用するにはこの固着物を洗浄して完全に除去しなければならない。

従来、このような溶融紡糸口金の洗浄方法としては、通常、ナトリウムおよび／またはカリウムの硝酸塩と、亜硝酸塩との融解混合物に、溶融紡糸後の口金を浸漬して200~600℃の温度で処理し(以下、ソルト分解処理という)、次いで口金を別の水洗槽に移し、超音波洗浄をする方法が行なわれていた。

この洗浄方法は、溶融紡糸する重合体が金属塩などの添加物を含有しない熱可塑性合成重合体の場合であっても、洗浄方法が単に口金に固着した熱可塑性合成重合体をソルト分解によって炭化除去する方法であるため、どうしても炭化物が口金細孔内に残る問題があり、従来はこの細孔内に残った炭化物を例えば、軟質金属針などで除去していた。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、溶融紡糸する重合体が金属塩を

含有する熱可塑性重合体の場合は、口金細孔内にポリマが固着するのみならず、更に溶融紡糸の際に溶融ポリマ中の金属塩が細孔内で種々の反応を起こして金属化合物類が固着するという問題があり、上記洗浄方法では十分な洗浄効果をあげることができなかった。

この口金に固着した金属化合物類としては、還元された金属元素、金属酸化物またはポリマ中に添加される各種化合物が反応生成したポリマ不溶性金属化合物（例えば各種金属の硫化物）などがあるが、この金属化合物類は、口金の細孔壁において、ポリマ流が金属面と接触する面積が多きうえに、大きなずり応力を受けるため、細孔壁に非常に固着し易い傾向がある。このように一旦、口金細孔内に金属化合物が固着した状態でソルト分解を受けると、金属酸化物や金属硫化物等の形で、あるいは、周辺の炭化物をかかこんだ形で更に強固に固着することになり、後に超音波洗浄やソルト分解を何回繰り返しても十分に除去することが困難であった。

に優れた洗浄方法を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するため、本発明は、次の構成より成る。すなわち、

ポリマが付着した溶融紡糸口金を、加熱炭化手段で加熱炭化処理した後、リン酸、シュウ酸、リンゴ酸の中から選ばれたいずれか一つの酸浴中で、該酸浴温度を80℃以下とし、振動数が $10 \times 10^3 \sim 60 \times 10^3$  Hz、出力が1～100 W/cm<sup>2</sup>の超音波処理を施しつつ洗浄することを特徴とする溶融紡糸口金の洗浄方法である。

ここで、加熱炭化手段とは、溶融紡糸された後の口金を加熱処理することにより、口金内部に固着したポリマを炭化させる公知の手段をいい、具体的手段としては、例えば①上述したソルト分解処理を施すことによって加熱炭化する手段、②アルミナ粒子を400～480℃の温度に加熱燃焼した流動床中で加熱炭化する手段、③240～280℃の温度に加熱されたトリエチレングリコール浴中で加熱溶解する溶剤溶解法などの手段が挙

げられる。このような問題の解決を目的として、例えば特公昭47-1567号公報、特公昭41-15245号公報には、口金をソルト分解洗浄の後、なお口金内に残存する炭化物、硝酸塩等を除去するため、沸騰させた非酸化性酸液（例えば、95%濃硫酸浴中）で処理したり、濃度が90%以上の常温の濃硫酸で1～5分間程度洗浄したりする洗浄方法が提供されている。しかし、これらの洗浄方法は、炭化物を除去することはできても、口金内に強固に固着している上記金属化合物類を十分に除去することは困難であり、また、いずれの洗浄方法もソルト分解や濃硫酸洗浄をした後に再度水浴中で超音波洗浄をしなければならず、洗浄工程が二工程、またはこれ以上の複数工程となって非常に長時間の作業時間を要し、作業性の悪いものであった。

本発明の目的は、上記問題点を解決し、溶融紡糸すべきポリマが、口金内に金属化合物類を形成する金属塩を含む熱可塑性重合体であっても、口金内部の洗浄効果が高く、かつ洗浄作業の作業性

げられる。

次に、超音波処理と共に用いられる酸は、リン酸、シュウ酸、リンゴ酸が適し、この中でいずれの酸を選ぶかは、口金および超音波洗浄装置の振動子の材質を考慮し、これらが腐食しないものを適宜選択すればよい。リン酸は、工業用リン酸で十分であるが、具体的にはオルトリン酸が好ましい。オルトリン酸を用いる場合、その濃度は、50%以上のものが洗浄効果および口金、振動子の耐腐食性の点から好ましく、75%以上がより好ましい。なお、長期間の使用によって吸湿したり、洗浄物でリン酸が汚染されて洗浄効果が低下した場合には、更に五酸化リンを添加してリン酸濃度を上げ、洗浄効果を持続させるのがよい。なお、口金、超音波振動子などの材質の点からリン酸が使用できない場合は、前記シュウ酸、リンゴ酸を用いることができる。これらの有機酸は、例えばステンレス鋼などのクロムを含有する材質の口金、振動子に対して浸蝕する度合いがリン酸より少ないので、口金を長期に渡って使用する場合に好

適である。

また、口金を処理する際のリン酸、シュウ酸等の酸浴温度は、いずれも80℃以下が好ましく、60℃以下がより好ましい。その理由は、リン酸等の温度が80℃を越えると、口金を腐食する度合が大きくなり、口金精度の低下および口金の耐久性低下を招き易くなるからである。

次に、口金に固着した金属化合物類を効果的に除去するには、口金を酸浴で処理しつつ同時に超音波処理を、振動数が $10 \times 10^3 \sim 60 \times 10^3$  Hz、出力が1~100 W/cm<sup>2</sup>の条件で施すことが必要である。振動数が $10 \times 10^3$  Hz未満であると、洗浄むらが生じ、 $60 \times 10^3$  Hzを越えると超音波の減衰が著しくなり、共に洗浄効果が良くないからである。また、出力が1 W/cm<sup>2</sup>未満であると、超音波エネルギーが不足し、一方、100 W/cm<sup>2</sup>を越えると超音波エネルギーが過剰となって、それぞれ洗浄時間が長くなったり、超音波洗浄装置が大がかりになるなどの問題がある。このような超音波振動装置は、市販のものをを用い

ることで十分であり、何らの改良を要しない。ただ、上記した酸浴の温度は、高いほど口金の洗浄効果が高くなるので好ましいのであるが、上述したように酸浴温度が80℃を越えると口金および振動子の腐食が急激に進行するので、酸浴温度を高くする場合は注意が必要である。このため、超音波振動器の振動子の材質は、例えば、SUS304、SUS316などのステンレス鋼製のものをを用いるか、振動子に金メッキなどの耐蝕処理を施したものをを用いるのが好ましい。なお、酸浴温度は、例えば超音波洗浄装置の洗浄槽に設けられた電熱ヒータ、誘導加熱装置などの手段で調整することができる。

超音波洗浄装置による洗浄時間は、口金の汚れの程度、固着物の種類、酸浴濃度、酸浴温度、酸浴内の攪拌の有無、および期待される洗浄効果の程度等の条件によって最適な時間に設定すればよい。

なお、加熱炭化処理および酸浴中での超音波処理後には、それぞれ、水洗等の通常の方法で口金

に付着している薬品を洗い流す。

このように酸浴中での超音波処理が、洗浄効果において格段に優れる理由は、上述した酸浴中での酸と、口金に強固に固着した金属化合物類との洗浄時の分解反応が、超音波の作用でより促進されるからであると考えられる。

本発明の洗浄方法は、上述したように従来のソルト分解法では十分に洗浄することが困難な程、金属化合物類が固着した溶融紡糸口金の洗浄に効果的であり、特に、Cu、Sn、Mn、As、Co、Fe、Niなどの金属塩を含有する熱可塑性合成重合体を紡糸した口金の洗浄に効果的である。  
[実施例および比較例]

#### 実施例

本発明の一実施例を図面を参照しながら説明する。

第1図および第2図は、本発明の実施に用いた溶融紡糸口金の洗浄装置の模式図で、第1図は流動層洗浄装置、第2図は超音波洗浄装置を示している。

図において、1は、ポリマが付着した溶融紡糸済みの口金2を加熱炭化するための手段である流動層洗浄装置で、壁内に電熱ヒータ3がスパイラル状に巻回された容器4と、この容器4内に充填された熱媒粒子であるアルミニウム粉5と、容器4の下部から供給管6を経て空気を送り込むブロワ7とからなり、電熱ヒータ3で加熱されたアルミニウム粉5に容器の下部から空気を吹き込むことにより、アルミニウム粉の熱を口金に伝え、口金内のポリマを炭化処理するようにされている。

一方、8は、上記流動層洗浄装置1で炭化処理された口金2を、更に超音波洗浄する超音波洗浄装置で、ガイド9を備えた洗浄槽10と、振動子11と、移動ベース12と、発振器13とからなり、振動子11が発振器13からの信号を受けて高周波で振動し、口金2内に残存している金属化合物類を除去するようにされている。なお、振動子11は、洗浄槽10内に沈められた口金2の直上に位置するように設けられ、移動ベース12がガイド9上をスライドすることにより、振動子1

1が口金の長手方向にスライドできるようにされている。

このように構成された両装置に対し、まず、流動層洗浄装置1で、ポリプロピレンポリマを300℃の温度で紡糸した、孔径が0.3mm、孔数が1183個のSUS630製メルトブロー用口金2を、燃焼温度が450℃、燃焼時間が6時間の燃焼条件により流動層洗浄装置1で炭化処理し、次いで水洗して口金2に付着している炭化物とアルミナ粉5を洗い流した。

次いで、この口金2を常温のリン酸が予め注入された洗浄槽10に入れ、振動数が19.5×10<sup>3</sup>Hz、出力が28W/㎡の運転条件で、超音波洗浄装置8の振動子11が口金2の細孔上に位置するようにトラバースさせつつ、超音波処理を施した。

次に、この口金2をリン酸浴から取り出し、水洗の後、実体顕微鏡観察により口金細孔内の金属化合物類の残存状況を検査した。

以下、口金内の全ての細孔が完全に清浄化され

るまで、リン酸浴中での超音波処理→水洗→検査を毎回繰り返し、その結果を示したのが表1である。

なお、洗浄時間は、初回の超音波処理のときからの累積洗浄時間をいい、合格率は、口金の全細孔数に対するリン酸浴中での超音波処理→水洗→合格率の再検査によって清浄化された口金の細孔数の割合で示した。

表 1

洗浄時間(分)	合格率(%)
3	20
6	57
8	88
10	100
15	100
30	100

上記の表から、リン酸浴中での超音波処理による洗浄方法は、洗浄時間が10分までで全ての細孔が清浄化されることがわかる。

#### 比較例1

次に、酸浴中での超音波処理の効果を見るため、実施例と同一規格の口金2を、実施例と同一の炭化条件による流動層洗浄を行なった後、酸浴中での処理をせず、水浴中で超音波処理を行なった。そして、このような洗浄操作を毎回繰り返し、その洗浄回数と合格率を示したのが表2である。なお、洗浄回数は、初回からの累積洗浄回数を示し、合格率の計算方法については実施例と同様である。

表 2

洗浄回数(回)	合格率(%)
1	40
2	51
3	60
4	65
5	67

この表から、従来行なわれていた流動層洗浄→

超音波処理の繰り返しだけでは口金細孔内の固着物を完全に除去することは困難であることがわかる。なお、口金細孔内に残存した固着物は、金属化合物、炭化物をかかえこんだ金属化合物であった。

#### 比較例2

次に、酸浴処理と、超音波処理とを別々に行なった場合の洗浄効果を見るため、実施例と同一規格の口金2を、実施例と同一の炭化条件による流動層洗浄、リン酸浴中での処理、超音波洗浄槽10での超音波処理をこの順に順次別々に行ない、このような操作を細孔内が完全に正常化されるまで繰り返し行なった。そして、特にリン酸浴中での処理時間と合格率を示したのが表3である。

なお、リン酸浴での処理時間は、初回からの累積処理時間を示し、合格率の計算方法については実施例と同様である。(以下、余白)

表 3

りん酸処理時間(時間)	合格率(%)
1	25
5	36
10	65
15	80
48	100

この表から、リン酸処理した後、超音波処理を別々に行なったものは、合格率を100%まで上げるにはリン酸処理時間が48時間も必要であり、本発明における所要時間に比べて相当長く、洗浄効果が良くないことがわかる。

#### 〔発明の効果〕

以上のように本発明に係る溶融紡糸口金の洗浄方法は、ポリマが付着した溶融紡糸口金を、加熱炭化処理した後、リン酸、シュウ酸、リンゴ酸の中から選ばれたいずれか一つの酸浴中で、この酸浴温度を80℃以下とし、振動数が $10 \times 10^3 \sim 60 \times 10^3$  Hz、出力が1～100 W/cm<sup>2</sup>の

超音波処理を施しつつ洗浄する洗浄方法としたので、酸浴中での口金の細孔内部における金属化合物類の洗浄分解反応が超音波の作用によって促進され、溶融紡糸すべきポリマが金属化合物類を固着させる熱可塑性重合体であっても、洗浄のむずかしい細孔内を完全に洗浄することができる。

また、本発明の洗浄方法は、1回の炭化処理と、1回の酸浴・超音波の同時洗浄処理によって口金を洗浄再生でき、口金洗浄の作業性が大幅に向上する。

#### 4. 図面の詳細な説明

第1図および第2図は、本発明の実施に用いた溶融紡糸口金の洗浄装置の模式図で、第1図は流動層洗浄装置、第2図は超音波洗浄装置である。

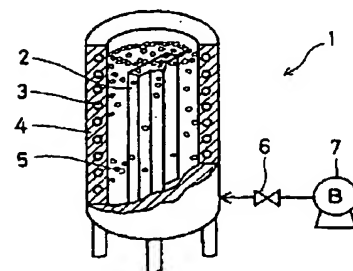
#### 図面中の符号の説明

- 1…流動層洗浄装置
- 2…口金
- 3…電熱ヒータ
- 4…容器
- 5…アルミニウム粉

- 6…供給管
- 7…ブロワ
- 8…超音波洗浄装置
- 9…ガイド
- 10…洗浄槽
- 11…振動子
- 12…移動ベース
- 13…発振器

特許出願人 東レ株式会社

第1図



第2図

